



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 39/04, 49/00, A23C 9/144, 9/146	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/30482 (43) Date de publication internationale: 16 novembre 1995 (16.11.95)
---	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00595
(22) Date de dépôt international: 9 mai 1995 (09.05.95)

(30) Données relatives à la priorité:
94/05682 9 mai 1994 (09.05.94) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ ANONYME FRANÇAISE D'INGÉNIERIE ET DE RECHERCHE [FR/FR]; Rue du Souvenir de la Déportation, F-83550 Vidauban (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (US seulement): NOEL, Roland [FR/FR]; Quartier du Jas-d'Aille, F-83550 Vidauban (FR).

(74) Mandataires: ROBERT, Jean-Pierre etc.; Cabinet Boettcher, 23, rue La Boétie, F-75008 Paris (FR).

(81) Etats désignés: AU, BR, CA, FI, JP, MX, NZ, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: PROCESS FOR THE DEMINERALIZATION OF A LIQUID CONTAINING DISSOLVED ORGANIC SUBSTANCES AND SALTS

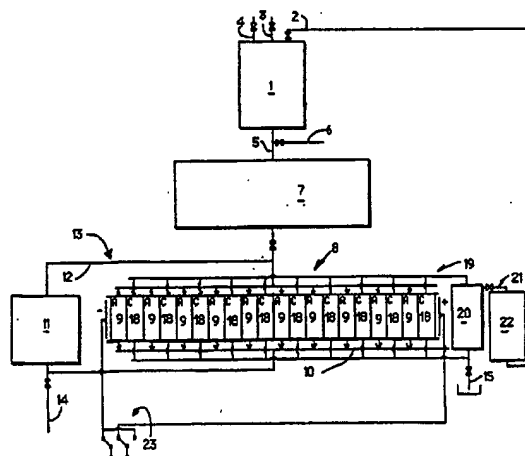
(54) Titre: PROCÉDE DE DEMINERALISATION D'UN LIQUIDE CONTENANT EN SOLUTION DES MATIÈRES ORGANIQUES ET DES SELS

(57) Abstract

Method for the demineralization of a liquid containing dissolved organic substances and mineral salts. The liquid is treated by percolation thereof on a strong monovalent cationic ion exchange resin (1), passing a given batch of liquid from the previous stage, and a hypersaline solution for receiving the ions from the liquid, in a loop in at least one electrodialyzer (8) comprising two compartments including a plurality of anionic membranes (A) and a plurality of interposed cationic membranes (C), and regenerating the ion exchange resin (1) with the hypersaline solution having a salt concentration of 90-110 grams per liter.

(57) Abrégé

Procédé de déminéralisation d'un liquide contenant en solution des matières organiques et des sels minéraux selon lequel le traitement du liquide comporte les étapes suivantes: percolation du liquide sur une résine (1) d'échange d'ions cationique forte, monovalents; passage en boucle dans au moins un électrodialyseur (8) dit à deux compartiments comportant une pluralité de membranes anioniques (A) et une pluralité de membranes cationiques (C) intercalées, d'une part d'une quantité (batch) déterminée de liquide issue de l'étape précédente et d'autre part, d'une saumure d'accueil des ions issus du liquide, régénération de la résine (1) échangeuse d'ions par la saumure dont la concentration en sels est comprise entre 90 et 110 grammes par litre.



BEST AVAILABLE COPY

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

BEST AVAILABLE COPY

Procédé de déminéralisation d'un liquide contenant
en solution des matières organiques et des sels

L'invention concerne un procédé de déminéralisa-
5 tion d'un liquide contenant des produits organiques en
solution.

Dans de nombreux secteurs de l'industrie agro-
alimentaire il existe des produits ou effluents liquides
qui contiennent en solution des sels minéraux et des
10 produits organiques tels que des protéines, des sucres, des
acides organiques et leurs sels, des acides aminés...

Les matières organiques forment la fraction
valorisable de ces liquides tandis que les sels minéraux
constituent la fraction gênante qu'il convient d'extraire.

15 L'extraction de ces sels, ou déminéralisation, ne
comporte pas de difficultés au plan des principes et des
installations de laboratoire. En revanche, les installa-
tions industrielles qui mettent en oeuvre ces principes
doivent en plus satisfaire à des exigences d'ordre économi-
20 que et répondre aux contraintes extérieures telles que le
respect de l'environnement et des règles relatives à la
pollution.

Parmi les techniques connues pour la déminérali-
sation de tels liquides, on citera l'utilisation de résines
25 échangeuses d'ions (cationiques ou anioniques), la précipi-
tation (par la chaleur, par alcalinisation...), l'insolu-
bilisation (par exemple des protéines et du lactose avec de
l'alcool méthylique), la dialyse, l'électrodialyse, la
filtration au travers des membranes prévues à cet effet
30 mettant en jeu les équilibres physiques et osmotiques...

Un procédé industriel fait nécessairement appel
à plusieurs de ces techniques avec leurs avantages et leurs
inconvénients qui sont des facteurs de choix selon que l'on
souhaite privilégier tel ou tel aspect de la production au
35 détriment de tel ou tel autre pour en tout état de cause un

bilan économique déterminé.

A titre illustratif, on mentionnera par exemple que la technique par échange d'ions sur résines permet d'obtenir une déminéralisation très poussée mais avec des
5 rejets extrêmement polluants, des pertes organiques non négligeables et une consommation importante de réactifs et d'eau.

L'électrodialyse de liquide contenant des matières organiques ne permet qu'une déminéralisation partielle
10 et principalement des sels monovalents ce qui conduit à de nombreux inconvénients si le liquide à traiter présente des alcalino-terreux (calcium, magnésium, ...) En effet ceux-ci sont liés aux matières organiques et sont un facteur d'encrassement des membranes qui, conjugué au fait que les
15 charges électriques diminuent en nombre du fait de la déminéralisation, augmente la résistance électrique du système donc la consommation énergétique. En outre, ce procédé est très consommateur d'eau et demande de procéder à de fréquents nettoyages. Chaque nettoyage demande de
20 chasser le produit avec de l'eau d'où une dilution et/ou des pertes de produit traité. Il demande également dans certains cas de procéder à des inversions hydrauliques et électriques pour décrasser les membranes.

L'installation nécessaire à la mise en oeuvre de
25 ces successions de cycles déminéralisation-nettoyage est compliquée avec de nombreuses vannes, pompes et canalisations.

La filtration notamment la nanofiltration met en oeuvre des membranes spécifiques qui sont surtout efficaces
30 à l'égard des ions monovalents. Par ailleurs du fait des équilibres osmotiques la déminéralisation par cette technique simple à mettre en oeuvre est limitée à 30 - 35 % des sels présents à l'origine dans le liquide à traiter.

L'invention concerne un procédé de déminéralisation dans lequel :
35

- la consommation d'eau et de produits réactifs est réduite au minimum.

- l'apport d'énergie est également minimisé.

- la quantité des rejets est réduite tout en permettant de construire une installation simple, d'où une économie au niveau de l'investissement, d'abaisser les coûts d'exploitation et d'obtenir une qualité de produit très supérieure aux produits du marché (deminéralisés au mieux à 70-80 %).

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de déminéralisation d'un liquide contenant en solution des matières organiques et des sels minéraux selon lequel le traitement du liquide comporte les étapes suivantes :

- percolation du liquide sur une résine d'échange d'ions cationique forte,

- passage en boucle dans au moins un électrodialyseur dit "à deux compartiments" comportant une pluralité de membranes anioniques et une pluralité de membranes cationiques intercalées, d'une part d'une quantité (batch) déterminée de liquide issue de l'étape précédente et d'autre part, d'une saumure d'accueil des ions issus du liquide,

- régénération de la résine échangeuse d'ions par la saumure dont la concentration en sels est comprise entre 80 et 140 grammes par litre.

Par ce procédé de base simple, on obtient des avantages extrêmement importants sur le plan économique. En effet, le liquide percolant sur la résine chargée d'ions monovalents tels que Na^+ ou K^+ échange ses cations divalents contre ces ions monovalents si bien que le produit en sortie de colonne de résine échangeuse d'ion est un liquide pratiquement débarrassé de ses cations divalents tels que Ca^{++} ou Mg^{++} . Il s'agit là d'un liquide "adouci" comme l'eau est adoucie, c'est-à-dire débarrassée de son calcium, selon une technique semblable.

Cette absence d'ions alcalino-terreux a pour conséquence un bien meilleur fonctionnement de l'électrodialyseur dans lequel le liquide "adouci" pénètre. En effet ne contenant que des ions monovalents la déminéralisation s'effectue de manière beaucoup plus facile et rapide. On ne constate plus de précipité au droit des membranes donc d'encrassement de celles-ci. Il n'est plus nécessaire de procéder à de fréquents inversions hydrauliques et électriques pour procéder au nettoyage des cellules d'électrodialyse. Les poussages à l'eau ne sont mis en oeuvre que pour quelques nettoyages (leur fréquence est de 15 à 20 fois moindre que celle des inversions dans les électrodialyseurs utilisés classiquement en présence de sels divalents en milieu organique). Il y a donc moins de dilution moins de pertes de produit et une moindre consommation d'eau.

En outre, et ceci est extrêmement bénéfique, la saumure ne contenant plus que des ions monovalents peut être concentrée 10 à 15 fois plus qu'une saumure contenant des ions divalents qui possèdent une fâcheuse tendance à rapidement précipiter lorsque la concentration s'élève.

La saumure qui circule dans l'électrodialyseur peut être une solution comportant entre 80 et 140 grammes de sels par litre. Dans ce cas la conduite de l'électrodialyseur est délicate et n'est pas industriellement suffisamment sûre lorsqu'on traite un liquide dont la concentration en sels est de l'ordre de 5 à 6g/l.

On a donc proposé deux possibilités industrielle pour résoudre ce problème délicat au moins aujourd'hui.

La première consiste à procéder à une préconcentration du produit (extraction de l'eau à raison des 2/3 ou des 3/4 du volume initial d'eau) pour porter la concentration en sels du produit traité par l'électrodialyse à environ 25g/l. Il est alors possible dans des conditions de sécurité satisfaisantes pour l'installation de procéder à une première phase d'électrodialyse avec une saumure

concentrée à 90 ou 100 g/l. Lors de cette première phase, le volume de la saumure à forte concentration s'accroît du fait du transfert d'ions et de l'ajustement de sa teneur en sels par ajout de saumure à 35 g/litre. L'excès de saumure
5 est stocké dans un réservoir et servira à la régénération de la résine cationique forte.

Le produit traité voit donc sa teneur en sels diminuer, ce qui accroît l'écart avec la teneur en sels de la saumure, d'où une conduite plus délicate de l'électro-
10 dialyseur et un rendement faradique qui chute. On choisit alors d'abaisser la concentration en sels de la saumure par ajout d'eau pour ensuite la maintenir par exemple aux environs de 35-40 g/l., alors que la teneur en sels du liquide en cours de traitement peut être parvenue à 2,5
15 g/l. Le moment où on procède à ce changement de concentration est décidé en fonction de la valeur des paramètres de fonctionnement de l'électrodialyseur surveillés en permanence.

Lorsque la déminéralisation a atteint le seuil
20 souhaité, le traitement est arrêté et la saumure à 35-40 grammes de sels par litre constitue la saumure de départ pour le traitement du batch suivant.

Une seconde possibilité est envisageable lorsqu'une préconcentration du liquide à traiter n'est pas
25 souhaitable. Dans ce cas, on ajuste la concentration en sels de la saumure à une valeur (35-40 g/l) telle qu'elle permette un fonctionnement optimal de l'électrodialyseur compte tenu de la teneur en sels du liquide à traiter (par exemple de 5 à 6 g/l. pour un lactosérum). On procède dans
30 le même temps, dans un autre électrodialyseur ou dans une fraction des compartiments du précédent, à une déminéralisation de cette saumure au profit d'une autre saumure qui, elle, sera portée à une concentration de 100 g/l. environ.

Cette saumure concentrée possède au moins un
35 avantage supplémentaire du fait de son degré élevé de

concentration (entre 80 - 140 grammes par litres). En effet, il s'agit là d'une solution riche en cations Na^+ K^+ qui peut être utilisée sans autre traitement comme agent de régénération de la résine cationique forte. Alors les ions
5 divalents retenus par la résine (calcium, magnésium...) sont chassés par les ions monovalents (sodium, potassium) de la saumure. On comprend qu'il n'est pas rejeté autre chose que les sels extraits du liquide traité, à la différence des autres procédés où (par exemple lors d'une
10 régénération à l'acide chlorhydrique et soude) on rejette des sels provenant de l'agent régénérant s'ajoutant aux sels extraits.

Le procédé selon l'invention se distingue des procédés usuels connus à ce jour par son absence de besoin
15 en eau et en réactif, ce qui est une source d'économie considérable, et une qualité nettement supérieure à ce qui est aujourd'hui connu, du produit obtenu.

Le produit sortant de l'électrodialyseur est débarrassé d'environ 90 - 95 % de ses sels minéraux et
20 préconcentré, ce à un coût très nettement inférieur aux procédés connus pour les mêmes performances.

Pour parfaire cette déminéralisation, notamment lorsque celle-ci est réalisée sans préconcentration préalable à l'électrodialyse, il est possible de traiter le
25 produit au moyen d'une étape supplémentaire de nanofiltration, ce qui est possible du fait de l'élimination préalable des ions divalents par la résine. Le perméat consiste en de l'eau chargée des ions monovalents encore présents dans le produit. La quantité d'eau que l'on peut extraire
30 à cette phase est telle que le produit sortant des nanofiltres est concentré à environ 220 grammes de matière sèche par litre, ceci sans difficultés particulières.

L'eau chargée de ces ions monovalents issue de l'étape de nanofiltration peut avantageusement être
35 utilisée comme eau de lavage de la colonne de résine et

peut être introduite dans l'électrodialyseur dans lequel on procède en même temps à une inversion du sens du courant électrique. On parvient ainsi à débarrasser des membranes des impuretés organiques qu'elles auraient pu retenir au cours des 15 à 20 cycles de fonctionnement passés sans nettoyage. Ici encore, la consommation de produits nécessaires au nettoyage est réduite de manière importante. Cette eau peut également constituer le produit de base de la saumure.

10 Enfin dans une variante de réalisation on peut placer en tête du procédé aux lieu et place de la colonne de résine cationique, une colonne d'un mélange de résines fortes cationiques et anioniques. L'avantage de procéder de la sorte tient à la possibilité d'éliminer au premier stade
15 du traitement une fraction des anions organiques en les remplaçant par des anions minéraux. On diminue ainsi la présence des phosphates et sulfates qui sont une gêne pour les phases suivantes d'électrodialyse et de nanofiltration. Il existe cependant un léger inconvénient à procéder de la
20 sorte : il se crée des précipités de sulfates et de phosphates au sein de la résine. Une solution acceptable pour éliminer ces précipités lors de la régénération réside dans une légère acidification de la saumure ou du liquide de nettoyage pour dissoudre ces précipités.

25 D'autres caractéristiques et avantages ressortiront de la description donnée ci-après d'un mode de réalisation de l'invention faite en référence aux dessins annexés qui représentent:

- en figure 1, une installation pour mettre en
30 oeuvre les diverses phases du procédé de l'invention dans une version avec préconcentration,
- en figure 2, une installation sans préconcentration préalable à l'électrodialyse.

Pour les besoins de l'exposé, on prendra comme
35 exemple de liquide à déminéraliser un lactosérum provenant

d'un lait dont on a extrait la caséine.

Une colonne 1 de résine cationique forte comporte en entrée une arrivée 2 de lactosérum à déminéraliser, une arrivée 3 de réactif de régénération et une arrivée 4 de liquide de lavage, avec leurs moyens de vannage propres pour introduire sélectivement ces produits. La sortie 5 de cette colonne est soit dérivée en 6 pour un rejet soit introduite dans un préconcentreur 7 (par exemple par évaporation). A la sortie de ce concentrateur 7, le lactosérum est introduit dans un circuit 13 qui comprend un électrodialyseur 8 dit "à deux compartiments" dont les cellules 9 sont délimitées par une membrane cationique C et une membrane anionique A, ce de manière connue en soi. A ce propos, on notera que les membranes sont spécifiques aux ions monovalents et que les membranes de tête (celle qui séparent l'électrolyte entourant les électrodes de tête des cellules adjacentes) sont en matériau connu sous le nom commercial de NAFION. Dans des cellules 9 d'un électrodialyseur 8, chacune délimitées par une membrane cationique C et anionique A, ce de manière connue en soi.

Chacune de ces cellules 9 est reliée à un collecteur 10 qui met l'électrodialyseur 8 en communication avec un réservoir 11 duquel une canalisation 12 permet une circulation en boucle fermée du lactosérum, entre le réservoir 11 et l'électrodialyseur 8, formant ainsi le circuit 13 possédant une sortie 14.

Les cellules 18 de l'électrodialyseur 8 qui sont adjacentes à celles 9 parcourues par le lactosérum, sont parcourues par une solution de concentration (la saumure) qui circule dans une boucle 19 comportant un réservoir 20 duquel peut être extrait par un conduit 21 - par exemple de trop plein - de la saumure destinée après stockage dans un réservoir 22 à être amenée à l'entrée 3 de régénération de la colonne de résine. Une amenée 15 est prévue pour la boucle 19, soit pour de l'eau soit pour une saumure à

faible concentration.

Enfin, on a représenté à la figure 1 un basculeur électrique 23 qui symbolise un dispositif de la tension d'alimentation de l'électrodialyseur 8.

5 La présence de résines échangeuse d'ions impose un fonctionnement par batch de la première phase du procédé selon l'invention, c'est-à-dire en traitant le liquide par fractions de volume déterminé. Entre deux "batch", on procède à un cycle de régénération de la résine et à
10 intervalles réguliers (par exemple toutes les 10 à 12 heures), on procède à un nettoyage complet de l'installation. De manière connue, une installation industrielle comporte au moins deux circuits, comme celui représenté schématiquement à la figure, en parallèle de
15 sorte qu'un circuit procède au traitement du liquide pendant que l'autre est en phase de régénération ou de nettoyage.

A la figure 1, il n'a pas été représenté tous les moyens qui assurent la propulsion des produits dans
20 l'installation ni toutes les vannes et organes nécessaires à sa conduite qui sont d'utilisation courante dans le domaine.

Au début d'un cycle de traitement, la résine cationique forte 1 est chargée en cations monovalents
25 principalement constitués de sodium et de potassium. Lors de sa percolation sur cette résine, le lactosérum introduit par l'entrée 2 échange ses ions divalents principalement du calcium et du magnésium contre des ions monovalents. Il faut noter à cet égard que le captage par la résine d'un
30 ion divalent apporte au lactosérum deux ions monovalents si bien qu'à la sortie de la colonne, la nature des charges électriques contenues dans le lactosérum est différente car elles sont entièrement en solution donc confèrent au lactosérum une meilleure conductivité, contrairement aux
35 ions Ca^{++} qui sont partiellement liés à la matière organi-

que. Cette disposition est tout à fait favorable au bon fonctionnement de l'électrodialyseur 8 dans lequel le lactosérum sera introduit.

Le lactosérum subit une préconcentration dans le
5 concentreur 7 (où il perd entre 2/3 et 3/4 de son eau) et en sort à une température comprise entre 30 et 40°C., de préférence 36°C.

Le lactosérum est ensuite introduit dans la
boucle 13 tandis qu'une saumure concentrée à environ 35g/l
10 est introduite dans la boucle 19. La déminéralisation du lactosérum s'opère au profit de la saumure dont la teneur en sels passe rapidement à 100g/l. A cette valeur, déterminée par conductivimétrie, elle est régulée par ajout d'une saumure concentrée à 35 g/litre au moyen de l'amenée 15.
15 L'excès de saumure est extrait de la boucle 19 et stocké dans un réservoir 22 en vue de la régénération de la résine 1.

La teneur minérale du lactosérum préconcentré décroît depuis par exemple 23g ou 24g/l. jusqu'à 12g/l. A
20 ce moment on constate que la qualité de la circulation du courant et le rendement faradique sont dégradés au point qu'il faut modifier la concentration en sels de la saumure. Par ajout d'eau 15, cette teneur est descendue à 35-40g/l. et est maintenue à cette valeur jusqu'à obtenir la déminéralisation souhaitée du lactosérum préconcentré. l'excès de
25 saumure est également stocké. Le produit est alors extrait de la boucle 13 par la sortie 14.

On procède ensuite au traitement d'un nouveau batch de lactosérum préconcentré avec cette saumure à 35-
30 40g/l. de sels dans la boucle 19 dont la teneur atteint rapidement 100g/l. où elle stabilisée comme décrit ci-dessus avec récupération de l'excès dans le réservoir 22. La saumure à 35 g/l sert également, comme dit ci-dessus, à réguler la saumure à 100 g/l.

35 Ce degré de concentration est intéressant à

plusieurs titres car d'une part la solution constitue une saumure suffisamment riche en cations, sodium et potassium pour être utilisée telle quelle comme réactif de régénération de la colonne de résine 1 et, d'autre part du fait des équilibres osmotiques, elle constitue un moyen d'extraction d'une fraction d'eau contenue dans le lactosérum circulant dans les cellules 9. La saumure est donc en permanence engendrée par l'électrodialyseur dont le fonctionnement pendant cette première phase d'électrodialyse ne consomme pas d'eau.

L'électrodialyseur 8 peut fonctionner soit par batch soit en continu. Dans ce dernier cas, il est alimenté par plusieurs colonnes de résines en parallèle en amont qui lui sont connectées successivement, le produit circulant en boucle sur l'électrodialyseur en étant soutiré en continu.

A la figure 2 on a représenté le schéma d'une installation variante de la figure 1 notamment adaptée au cas où une préconcentration du lactosérum n'est pas possible ou n'est pas souhaitable. Le lactosérum contient alors classiquement de 5 à 6 grammes de sels par litre. On retrouve sur cette figure 2 des éléments déjà décrits avec les mêmes références.

Le lactosérum issu de la colonne 1 circule dans la boucle 13. La boucle 19 de saumure à 35-40 grammes de sels par litre, comprend les cellules 18 décrites et des cellules 18A dans le même électrodialyseur 8 ou dans un autre électrodialyseur qui constituent pour cette saumure des cellules d'extraction des sels en direction de cellules adjacentes 9A qui sont traversées par une autre saumure de teneur en sels plus importante (100g/l.). Cette saumure circule dans une boucle 19A fermée sur un réservoir 20A de régulation de cette teneur et dont l'excès est stocké dans un réservoir 22A. Ainsi, de manière connue, on procède à une déconcentration du lactosérum et simultanément à une concentration de la saumure.

A la sortie 14, le lactosérum est déminéralisé à 90 - 95 % et peut être extrait du réservoir 11. Selon l'invention si on veut pousser cette déminéralisation, on introduit le lactosérum dans une unité de nanofiltration 24 de laquelle en 25 le lactosérum déminéralisé à 99 % et partiellement concentré (autour de 220 grammes de matière sèche par litre) est extrait. Le perméat de nanofiltration qui est essentiellement constitué d'eau faiblement chargé d'ions, sodium et potassium peut être envoyé dans un réservoir tampon 26 d'où il peut être extrait pour être éliminer ou en revanche conduit à l'entrée 4 de la colonne de résine ou à l'entrée 15 de la boucle 19A. En effet, cette eau faiblement chargée constitue un liquide de lavage tout à fait acceptable pour la résine et également, à la sortie de la colonne, une saumure pour l'électrodialyseur lorsqu'il s'agira de le nettoyer par inversion électrique de son fonctionnement.

Le procédé selon l'invention par les économies qu'il permet notamment en ce qui concerne la réduction d'eau consommée et l'absence de régénérant, ainsi que par l'amélioration importante du fonctionnement d'un électrodialyseur ce qui évite des procédures complexes de nettoyage et une installation complexe pour mettre en oeuvre alternativement ces procédures de nettoyage et les phases du procédé de déminéralisation, est un procédé dont le coût d'exploitation et l'investissement pour sa mise en oeuvre sont notablement réduits par rapport à un procédé classique. En outre, les effets induits sur la pollution et sur les rejets sont considérables et, indépendamment des résultats économiques le procédé selon l'invention répond de manière beaucoup plus adaptée aux exigences réglementaires en matière de protection de l'environnement et de rejet de produits polluants.

Enfin dans une variante de réalisation non représentée, la colonne de résine 1 peut comporter un

mélange de résine cationique forte et de résine anionique forte afin d'améliorer encore le fonctionnement du procédé en éliminant une partie au moins des anions du type phosphate ou sulfate et dont la présence est également une
5 gêne dans le fonctionnement des électrodialyseurs. Pour une telle colonne est mise en oeuvre, la saumure décrite ci-dessus convient parfaitement à sa régénération tant du point de vue anionique que cationique sauf à l'additionner d'un peu d'acide pour dissoudre les précipités de sulfate
10 ou de phosphate qui pourraient se produire à l'intérieur de la colonne. Il serait de même intéressant d'aciduler le liquide de lavage.

On notera par ailleurs que les moyens 23 pour réaliser l'inversion électrique du fonctionnement de
15 l'électrodialyseur sont extrêmement simples et peu coûteux.

Enfin, une variante de réalisation du procédé peut comporter une phase finale (aux lieu et place de la nanofiltration) de passage sur des résines échangeuses 27, 28 d'ions (anioniques et cationiques). Des résines adaptées
20 pour ce traitement de finition sont la résine cationique connue sous la référence commerciale RELITE SK1B de "Résindion" et la résine anionique A 345 de la société Mitsubishi Kasai Corporation, toutes deux très microporeuses.

REVENDICATIONS

1. Procédé de déminéralisation d'un liquide contenant en solution des matières organiques et des sels minéraux, caractérisé en ce que le traitement du liquide
5 comporte les étapes suivantes :

- percolation du liquide sur une résine (1) d'échange d'ions cationique forte, monovalents,
- passage en boucle dans au moins un électrodialyseur (8) dit à deux compartiments comportant une pluralité de membranes anioniques (A) et une pluralité de membranes cationiques (C) intercalées, d'une part d'une quantité (batch) déterminée de liquide issue de l'étape précédente et d'autre part, d'une saumure d'accueil des ions issus du liquide,
- 15 - régénération de la résine (1) échangeuse d'ions par la saumure dont la concentration en sels est comprise entre 80 et 140 grammes par litre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'entre l'étape de percolation et celle d'électrodialyse, le liquide est préconcentré, l'électrodialyse s'effectuant en deux phases, une première phase avec une saumure dont la concentration en sels est maintenue entre 80 et 140 grammes par litre pendant le temps où la concentration en sels du liquide en traitement est supérieure à
25 un seuil déterminé et une seconde phase avec une saumure dont la concentration en sels est maintenue entre 30 et 40 grammes par litre, jusqu'au seuil de déminéralisation souhaité.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte une phase de concentration de la saumure par électrodialyse.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'après l'étape de percolation, le liquide est maintenu à une température comprise entre 30
35 et 40°C.

5. Procédé selon la revendication 2 et la revendication 4, caractérisé en ce que l'échauffement du liquide est réalisé par la préconcentration.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comporte une étape supplémentaire de déminéralisation par résines (27, 28) échangeuses d'ions anioniques et cationiques.

7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'il comporte une étape supplémentaire de nanofiltration (24) pour parfaire la déminéralisation et concentrer le liquide déminéralisé.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le perméat de nanofiltration est utilisé comme liquide de base pour la saumure

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'au lieu et place de la résine cationique forte, la résine utilisée est un mélange de résine cationique forte et de résine anionique forte.

FIG. 1.

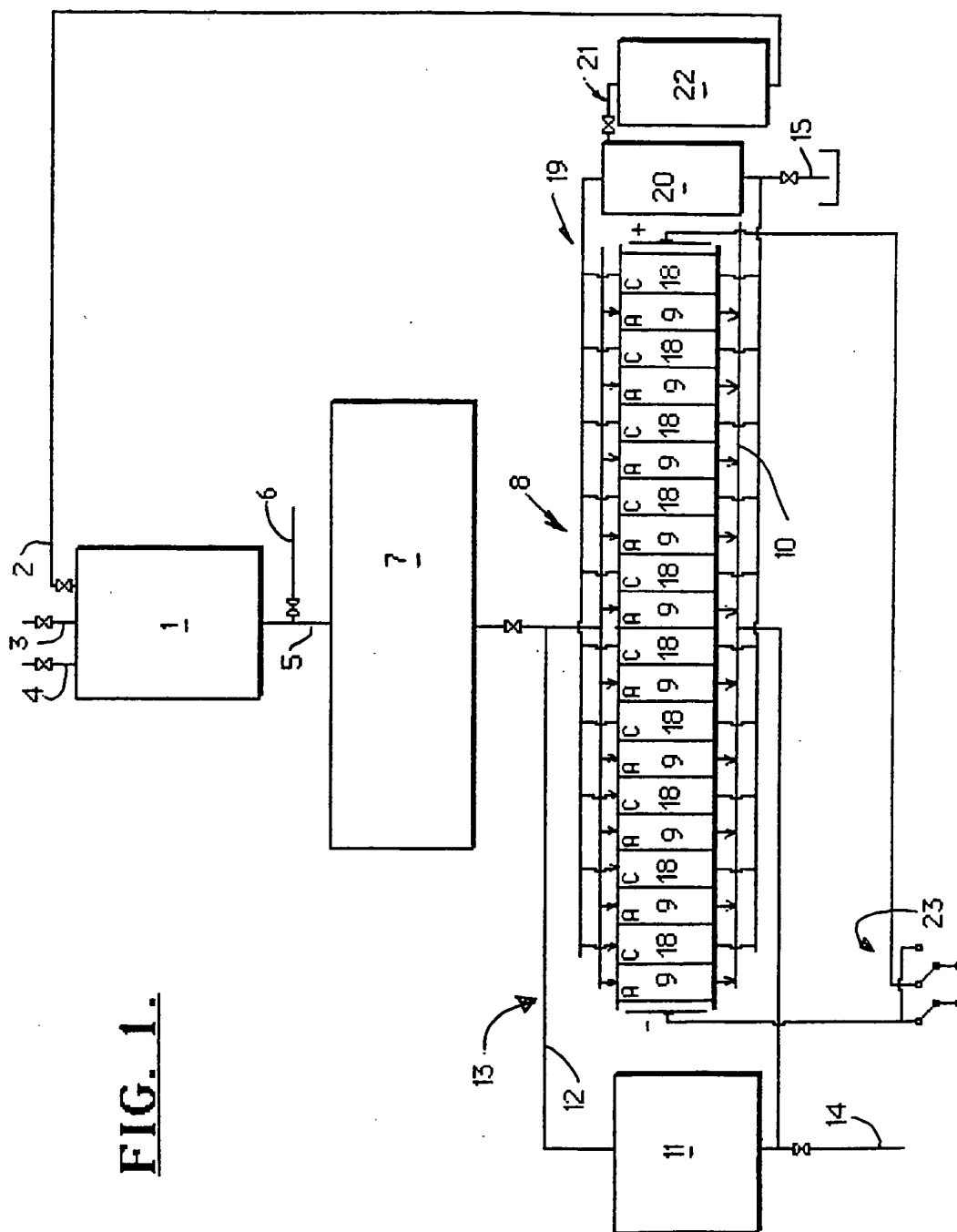
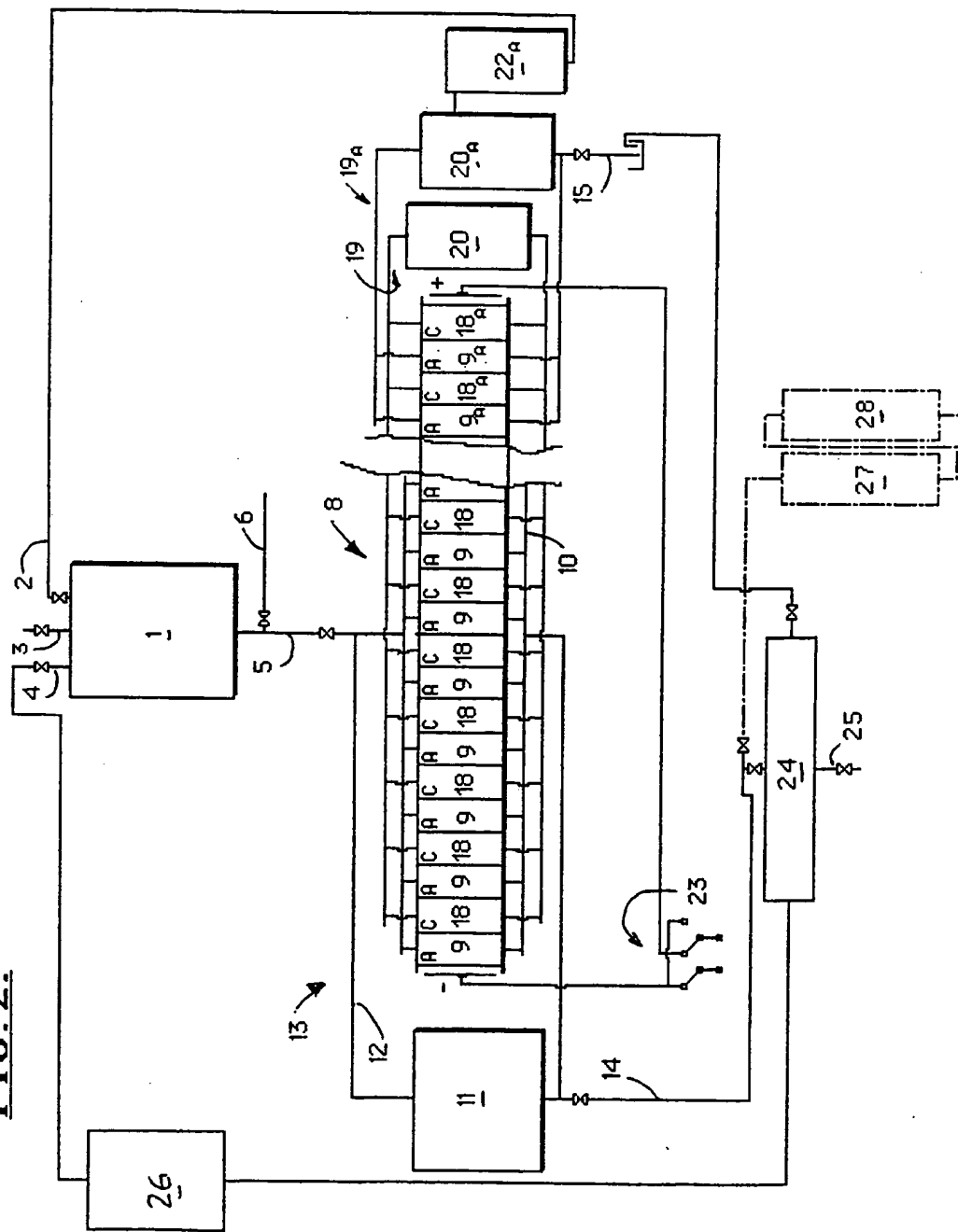


FIG. 2.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PUB. NO. 95/00595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J39/04 B01J49/00 A23C9/144 A23C9/146

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J A23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US-A-3 637 480 (PASSINO) 25 January 1972 see column 1, line 56 - column 2, line 14 ---	1
A	DATABASE WPI Week 8017 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-30494C & NL-A-7 810 035 (HOLVRIEKA) , 4 October 1980 see abstract ---	1,7
A	FR-A-2 447 151 (LAITERIES HUBERT TRIBALLAT) 22 August 1980 see page 6; claims 1,2 ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 August 1995

Date of mailing of the international search report

24.08.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wendling, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 95/00595

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No. .
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 17, 26 October 1981 Columbus, Ohio, US; abstract no. 148835b, B.M. ENNIS 'THE EFFECT OF THE REPLACEMENT OF CALCIUM WITH SODIUM ON THE DEMINERALIZATION OF DEPROT. ACID WHEY BY ELECTRODIALYSIS' page 509; column 1; see abstract	1
A	& N.Z.J. DAIRY SCI. TECHNOL., vol. 16, no. 2, 1981 pages 167-178, ENNIS	1
A	FR-A-2 391 653 (NESTLE) 22 December 1978 see page 17; claims 1-9	1,6
A	US-A-5 084 285 (SHIMATANI) 28 January 1992 see column 6, line 25 - column 8, line 16	1,2,6
A	WO-A-92 12642 (SOC. VIDAUBANAISE D'INGENIERIE) 6 August 1992 see page 12-13; claims 7-9	1,6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PC 95/00595

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3637480	25-01-72	NL-A- 6816408 US-A- 3728248	20-05-69 17-04-73
FR-A-2447151	22-08-80	NONE	
FR-A-2391653	22-12-78	AU-B- 515325 CA-A- 1108919 CH-A- 632649 DE-A- 2822000 GB-A- 1583814 NL-A- 7805527 US-A- 4138501	26-03-81 15-09-81 29-10-82 07-12-78 04-02-81 27-11-78 06-02-79
US-A-5084285	28-01-92	JP-A- 3004742	10-01-91
WO-A-9212642	06-08-92	FR-A- 2671945 DE-D- 69200836 EP-A- 0569475	31-07-92 19-01-95 18-11-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: internationale No
PUB. R 95/00595

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 B01J39/04 B01J49/00 A23C9/144 A23C9/146		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 B01J A23C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US-A-3 637 480 (PASSINO) 25 Janvier 1972 voir colonne 1, ligne 56 - colonne 2, ligne 14 ---	1
A	DATABASE WPI Week 8017 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-30494C & NL-A-7 810 035 (HOLVRIEKA) , 4 Octobre 1980 voir abrégé ---	1,7
A	FR-A-2 447 151 (LAITERIES HUBERT TRIBALLAT) 22 Août 1980 voir page 6; revendications 1,2 --- -/--	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">18 Août 1995</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">24.08.95</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Wendling, J-P</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dernière internationale No
PCT/ISA 95/00595

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 17, 26 Octobre 1981 Columbus, Ohio, US; abstract no. 148835b, B.M. ENNIS 'THE EFFECT OF THE REPLACEMENT OF CALCIUM WITH SODIUM ON THE DEMINERALIZATION OF DEPROT. ACID WHEY BY ELECTRODIALYSIS' page 509; colonne 1; voir abrégé	1
A	& N.Z.J. DAIRY SCI. TECHNOL., vol. 16, no. 2, 1981 pages 167-178, ENNIS	1
A	FR-A-2 391 653 (NESTLE) 22 Décembre 1978 voir page 17; revendications 1-9	1,6
A	US-A-5 084 285 (SHIMATANI) 28 Janvier 1992 voir colonne 6, ligne 25 - colonne 8, ligne 16	1,2,6
A	WO-A-92 12642 (SOC. VIDAUBANAISE D'INGENIERIE) 6 Août 1992 voir page 12-13; revendications 7-9	1,6,7

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements sur les membres de familles de brevets

Donnée internationale No

PCT/ISA/210 95/00595

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-3637480	25-01-72	NL-A- 6816408 US-A- 3728248	20-05-69 17-04-73
FR-A-2447151	22-08-80	AUCUN	
FR-A-2391653	22-12-78	AU-B- 515325 CA-A- 1108919 CH-A- 632649 DE-A- 2822000 GB-A- 1583814 NL-A- 7805527 US-A- 4138501	26-03-81 15-09-81 29-10-82 07-12-78 04-02-81 27-11-78 06-02-79
US-A-5084285	28-01-92	JP-A- 3004742	10-01-91
WO-A-9212642	06-08-92	FR-A- 2671945 DE-D- 69200836 EP-A- 0569475	31-07-92 19-01-95 18-11-93